

# Obtención de forsterita a partir de varias serpentinas españolas

## IV.-Acción de diversos mineralizadores sobre la serpentina de Moeche (La Coruña)

Dr. VICENTE ALEIXANDRE FERRANDIS  
Director del Instituto de Cerámica y Vidrio

Dra. JULIA M.<sup>a</sup> GONZALEZ PEÑA  
Colaborador científico del Instituto de Cerámica y Vidrio

### RESUMEN

*En trabajos anteriores se determinó la constitución mineralógica de la serpentina de Moeche (La Coruña) y se comenzó el estudio de su comportamiento térmico. De acuerdo con los resultados obtenidos, los mineralizadores más activos entre los ensayados, para la formación de forsterita son el  $B_2O_3$  y el  $P_2O_5$ .*

*En el presente trabajo se estudia la formación de forsterita por tratamiento térmico a 1.400° y 1.500°C de mezclas de serpentina y magnesita. A estas mezclas, en algunos de estos ensayos, se añaden los mineralizadores anteriormente citados, en proporciones comprendidas entre el 1 y el 6 %.*

*Por difracción de rayos X y por microscopía electrónica, se ha comprobado que el máximo rendimiento en forsterita se logra con el 25 % de magnesita. Por otra parte se comprueba que el efecto de los mineralizadores no aumenta cuando se añaden en proporciones superiores al 1-2 %. En cualquiera de los ensayos realizados con esta muestra, la acción de los aditivos es escasa. Por otra parte, se ha podido ver que el  $B_2O_3$  es más activo que el  $P_2O_5$ .*

*Por microscopía electrónica se ha descubierto la presencia de un nuevo compuesto que se identifica como probable magnesiowustita.*

### SUMMARY

*The mineralogical constitution and the thermal behaviour of the serpentine from Moeche (La Coruña), have been the object of previous investigations. According to that work, the most active mineralizers for forsterite formation are:  $B_2O_3$ , and  $P_2O_5$ .*

*In the present paper, results are given on the formation of forsterite by thermal treatment of mixtures of serpentine and magnesite with or without additions of mineralizers (up to 6 %). The selected batches have been fired to 1.400° and 1.500°C.*

*By using X-ray diffraction and electron microscopy techniques it has been shown that maximum yield of forsterite is attained when 25 % of magnesite is present in the mixture.*

*On the other hand, it has been also observed that the yield of forsterite does not improve any further when amounts higher than 1-2 % of  $B_2O_3$  or  $P_2O_5$  are added.*

*The effectiveness of the above additions is not important. The  $B_2O_3$  is more active than the  $P_2O_5$ .*

*A new compound has been observed by electron microscopy which is likely to be magnesio-wustite.*

## I. Introducción

Como se sabe, en los últimos años se ha dedicado bastante atención a la obtención y estudio con fines industriales, del ortosilicato de magnesio o forsterita. La mayor parte de los investigadores persiguen en sus trabajos la obtención de ese compuesto para emplearle como base de los refractarios que llevan su nombre. Pero no es éste el único fin con que se obtiene. Actualmente es empleado con éxito, por ejemplo, en la fabricación de porcelanas especiales utilizadas como aislantes de alta frecuencia.

El presente trabajo pertenece a una serie anteriormente comenzada (1), (2), (3), en la que se estudia la formación de forsterita a partir de algunas serpentinas españolas.

En él se estudian las transformaciones sufridas a altas temperaturas por la muestra de serpentina denominada con anterioridad serpentina de Moeche (La Coruña).

## II. Materiales y métodos

Esta muestra, según la identificación hecha en un trabajo anterior (1) está formada por una mezcla compleja de minerales. Su observación al microscopio petrográfico indica la existencia de una masa serpentinoso, con granos no transformados de olivino; aparecen también el piroxeno y la magnetita y óxidos e hidróxidos de hierro. El estudio físico-químico de la misma, pone por su parte, de manifiesto la presencia de serpentina, talco y magnesita, como minerales mayoritarios y de clorita y pirofilita, y también de óxidos de hierro y aluminio, como minoritarios. El material serpentínico de esta muestra, según fue evidenciado por microscopía electrónica, es de naturaleza crisolítica y presenta buena cristalización.

La muestra se pulveriza en mortero mecánico hasta un diámetro equivalente de partícula de unas 60 micras. Se mezcla luego con magnesita más o menos calcinada en varias proporciones. Las diversas composiciones se prensan en pastillas de 21,5 mm. de diámetro y se cuecen en horno eléctrico de

Kanthal-Super, en atmósfera oxidante. El horno ha alcanzado su temperatura máxima en 9 horas 30 minutos y se ha mantenido en ella durante 2 horas. El enfriamiento ha tenido lugar durante 36 horas.

Se ensayan dos tipos de magnesita: una magnesita comercial, que posee el 55,6 % de carbonatos, expresados en forma de  $\text{CO}_3^{=}$  y que en los trabajos anteriores se le ha denominado "magnesita M", y otra magnesita calcinada en el laboratorio a  $800^\circ\text{C}$ , que posee el 2,3 % de carbonatos, expresados en  $\text{CO}_3^{=}$  y que se ha denominado "magnesita N".

Se obtienen mezclas formadas por la muestra natural y ambos tipos de magnesita en proporciones del 25 %, 35 %, 40 % y 50 %.

De estos ensayos se obtienen conclusiones en cuanto a la proporción y tipo de magnesita más eficaces.

Se preparan mezclas de serpentina y magnesita en la proporción y del tipo que han demostrado ser más convenientes. A estas mezclas se añade  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  en las proporciones de 1, 2, 4 y 6 %. Estas nuevas composiciones también se prensan en pastillas y se cuecen a  $1.400^\circ$  y a  $1.500^\circ\text{C}$ .

Como en los trabajos anteriores, las muestras que resultan de las diversas cocciones se estudian por difracción de rayos X, obteniéndose diagramas en un difractómetro Philips, con contador Geiger Miller, empleando radiación  $\text{K}\alpha$  y registro gráfico. En los diagramas de difracción de rayos X se hace, además del estudio cualitativo de las diversas fases formadas en estos ensayos, una estimación de los principales compuestos existentes. Para ello se miden las alturas de algunos de los picos principales de sus respectivos diagramas de rayos X. Se elige para el estudio de la forsterita, el de longitud  $2,77\text{ \AA}$ . Asignando el valor de 100 al de máxima intensidad, la altura del mismo pico en los restantes diagramas dará una idea de su proporción relativa; ésta deberá estar en igual relación que las alturas del pico medido en los distintos diagramas. Con este criterio se construyen las tablas correspondientes. De la observación de las mismas pueden sacarse algunas conclusiones respecto a la acción de la temperatura, de la magnesita y de los mineralizadores, en la muestra estudiada. Se entiende que los tantos por ciento que aparecen en las tablas y a los cuales se hace referencia repetidamente en la discusión del trabajo, tienen solamente un valor aproximado.

Se realiza también el estudio de las muestras por microscopía electrónica, en un microscopio Siemens, Elmiskop I. Las observaciones se realizan sobre réplicas indirectas de triafol-carbón, de distintas superficies de las pastillas, ligeramente atacadas con HF y HCl.

En algunas muestras se ha creído de interés, teniendo en cuenta los resultados obtenidos por otros métodos, determinar la concentración del hierro

ferroso. Esta se efectúa por vía química, valorando el  $\text{Fe}^{2+}$  con permanganato potásico, sobre muestra disgregada.

Los productos de calcinación de las composiciones que han demostrado poseer mayor interés, han sido estudiados en el microscopio de calefacción Lits, equipo II-AP, según la norma DIN-51730, con velocidad de calentamiento de  $70^\circ \text{C/min}$ .

### III. Estudio por difracción de rayos X

Se comienzan por estudiar por este método los posibles cambios sufridos por la serpentina cuando la temperatura de calcinación pasa de ser  $1.400^\circ$  a  $1.500^\circ \text{C}$ .

En uno de los trabajos anteriores fue estudiado el producto de calcinación de esta serpentina a la primera de estas temperaturas. En este se ha repetido este estudio a la vez que se han hecho todos los demás ensayos. Los resultados que ahora se obtienen son cualitativamente iguales a los anteriores pero varían algo en cuanto a la proporción relativa de las distintas fases. Por ello se ha vuelto a repetir la calcinación y el estudio del producto de la misma. Se ha podido observar que los resultados de estos últimos ensayos coinciden entre sí y por ello se adoptan como buenos en el curso de la discusión de este trabajo. Las pequeñas diferencias observadas respecto a los primeros resultados pueden deberse a diferencias locales de concentración en las mezclas que se estudian o de temperatura en las diversas zonas del horno.

En los diagramas de difracción de rayos X de la serpentina calcinada a  $1.400^\circ \text{C}$  aparecen con claridad prácticamente todas las líneas características de la forsterita: 5,10; 3,88; 2,77; 2,52; 2,46 Å. Aparecen algunas líneas características de la enstatita, con intensidad muy pequeña. Existen también líneas importantes de la magnesioferrita como son las siguientes: 2,96; 2,53; 2,08; 1,61; 1,48 Å, algunas de ellas coincidentes con otras de forsterita, a las que refuerzan visiblemente. Las líneas de la espinela de aluminio coinciden en general con las de otros constituyentes de la muestra, lo que dificulta la identificación por este método de aquel compuesto; sin embargo, algunas líneas de forsterita coincidentes con líneas fuertes del diagrama de la espinela aparecen de tal modo reforzadas que es difícil no admitir la presencia de este compuesto. Por otra parte aparece una línea de longitud 1,56 Å característica de la espinela. Existe asimismo una línea débil de longitud 1,94 Å que podría pertenecer al diagrama de un aluminato de calcio.

En el diagrama de difracción de rayos X de la serpentina calcinada a  $1.500^\circ \text{C}$  aparecen, como era de esperar, perfectamente claras, prácticamente,

todas las líneas de la forsterita. No aparecen, en cambio, las de enstatita. En cuanto a las líneas características de magnesioferrita aparecen, además de las existentes en el diagrama de la muestra calcinada a 1.400° C, las de longitudes 4,82 y 1,71 Å. Existe también la línea de 1,56 Å de espinela de aluminio y algunas otras de este compuesto comunes con algunas de la forsterita que parecen reforzarlas. Las líneas de longitudes 2,67; 1,94; 1,81 Å, todas de escasa intensidad, pueden estar producidas por un aluminato de calcio. En este diagrama existe una nueva línea, de longitud 1,83 Å, muy débil. Esta línea podría pertenecer al diagrama de la fayalita (silicato de magnesio y hierro). La muestra, como se ha dicho antes, es relativamente rica en hierro y en algún punto de la mezcla pueden cumplirse las condiciones de composición necesarias para que pueda formarse ese compuesto.

El cambio sufrido por la serpentina al pasar de 1.400° a 1.500° C, en cuanto a su transformación en forsterita, puede deducirse de la observación de la tabla I.

TABLA I  
EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA FORMACION  
DE FORSTERITA

<i>Temperatura de cocción</i>	<i>Altura del pico de 2,77 Å</i>	<i>Proporción relativa de forsterita</i>
1.300	35	0,67
1.350	40	0,77
1.400	43	0,83
1.500	52	1

Según estos resultados, el aumento en la proporción de forsterita producida al pasar de 1.400° a 1.500° C es del 20 % aproximadamente.

Por otra parte, se observa que las líneas de magnesioferrita y de espinela de aluminio, sobre todo las características del primero de estos compuestos, aparecen con mayor intensidad en el diagrama del producto de calcinación a 1.500° C. En las figuras 1 y 2 pueden verse algunas de ellas.

Se pasa ahora a estudiar, por este método, los productos de calcinación de las diversas mezclas de serpentina y magnesita a 1.400° y a 1.500° C. Los resultados cualitativos apenas varían respecto a los obtenidos cuando se calcina la muestra natural. Unicamente se observa que las líneas débiles de enstatita que, como se ha dicho, aparecen en el diagrama de la muestra natural calcinada a 1.400° C, no aparecen en ningún caso en los productos de calcinación de las mezclas con magnesita. Esto era de esperar, según el diagrama de

Woven y Andersen. En los diagramas de estas muestras calcinadas a 1.500° C aparece repetidamente la línea de 3,446 Å, que coincide con la de máxima intensidad de la cordierita ( $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ).

Se comprueba que el máximo rendimiento en forsterita, tanto en la cocción a 1.400° como en la de 1.500° C, se logra con 25 % de magnesita M. El aumento del mismo es, por otra parte, de escaso valor: aproximadamente del 7 % en los productos de calcinación a 1.400° y del 2 % en los de la calcinación a 1.500° C.

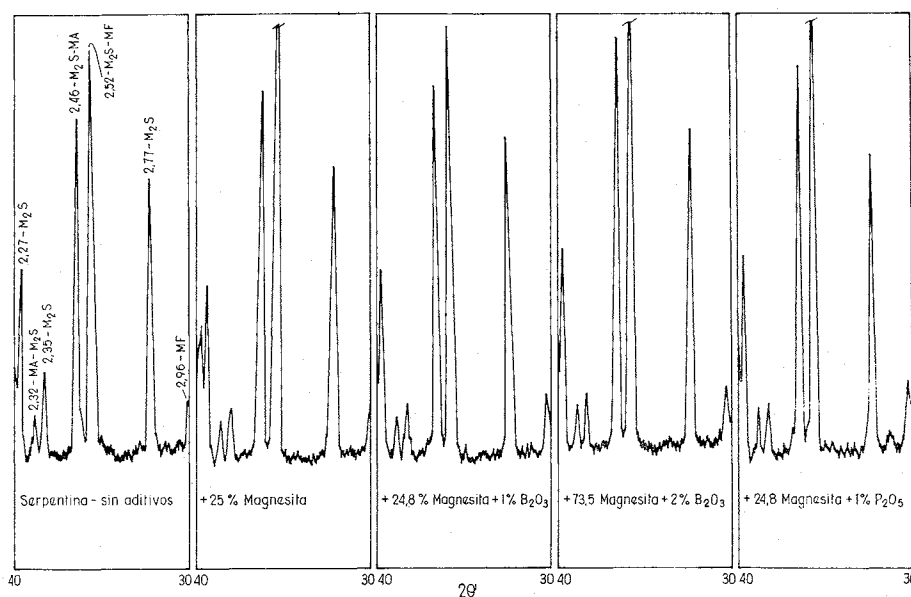


FIG. 1.—Fragmento de los diagramas de rayos X obtenidos en algunos de los productos de calcinación a 1400° C.  
 $M_2S = 2MgO \cdot SiO_2$ ;  $MF = MgO \cdot Fe_2O_3$ ;  $MA = MgO \cdot Al_2O_3$

La observación de los diagramas correspondientes induce a pensar que la mayor parte del óxido de magnesio añadido a la muestra se gasta en la formación de magnesioferrita, especialmente en la calcinación a 1.400° C.

Cuando la magnesita M se añade en proporciones superiores al 25 %, aparece en el diagrama correspondiente la línea de longitud 2,08 Å, característica de la periclasa, haciéndose mayor su intensidad a medida que la proporción de magnesita aumenta. Por otra parte, no se favorece con ello la formación de ningún otro compuesto.

Se confirma lo observado con anterioridad de que una excesiva calcinación de la magnesita la hace menos efectiva, por disminuir su reactividad. Así

ha podido verse que cuando se añade a la serpentina natural magnesita N, queda prácticamente en su totalidad, en forma de periclusa en el producto de calcinación correspondiente.

En resumen, se comprueba que la magnesita más útil entre las ensayadas aquí es la menos calcinada, llamada M, y la proporción más conveniente es la del 25 %.

Se pasa ahora a considerar la acción de los mineralizadores sobre las mezclas formadas por serpentina y magnesita.

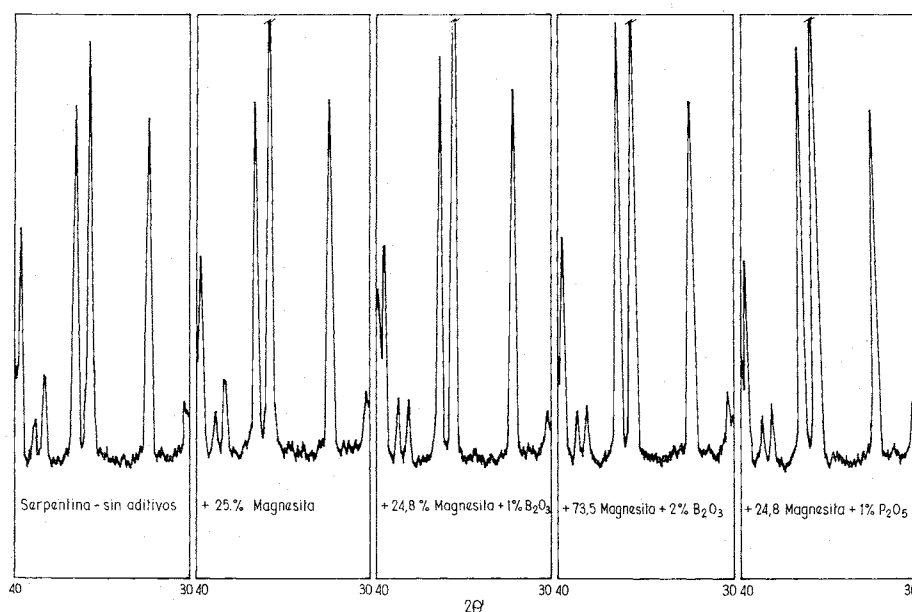


FIG. 2.—Fragmento de los diagramas de rayos X, obtenidos en algunos de los productos de calcinación a 1.500° C.

Comparando los diagramas de difracción de rayos X de los productos de calcinación a 1.400° y a 1.500° C de serpentina, magnesita y los mineralizadores, puede verse que éstos no producen ningún cambio cualitativo apreciable. Por tanto, la constitución de aquéllos es la ya indicada al hablar de las mezclas serpentina-magnesita.

Por otra parte, la observación de los mismos diagramas indica que la acción de estos mineralizadores es algo distinta en cuanto a la proporción de forsterita formada, lo mismo a 1.400° que a 1.500° C. La medida de las profundidades relativas del pico de 2,77 Å de este mineral en los diversos diagramas, puede servir de orientación en el estudio de esta diferencia de acción

de los mineralizadores empleados. Las tablas II y III recogen estos resultados y en las figuras 1 y 2 pueden verse los más importantes, entre los hallados.

TABLA II

ACCION DE LOS MINERALIZADORES SOBRE LA MEZCLA  
DE SERPENTINA Y MAGNESITA CALCINADA A 1.400° C

<i>Serpentina</i> — %	<i>Magnesita M</i> — %	<i>Mineralizador</i>	<i>Altura del pico de 2,77 Å</i>	<i>Proporción relativa de forsterita</i>
100	—	—	42	0,85
75	25	—	45	0,92
74,2	24,8	1 % $B_2O_3$	48	0,98
73,5	24,5	2 % $B_2O_3$	49	1
72,0	24,0	4 % $B_2O_3$	45	0,92
70,5	23,5	6 % $B_2O_3$	42	0,85
74,2	24,8	1 % $P_2O_5$	46	0,94
73,5	24,5	2 % $P_2O_5$	46	0,94
72,0	24,0	4 % $P_2O_5$	43	0,88
70,5	23,5	6 % $P_2O_5$	40	0,81

TABLA III

ACCION DE LOS MINERALIZADORES SOBRE LA MEZCLA  
DE SERPENTINA Y MAGNESITA CALCINADA A 1.500° C

<i>Serpentina</i> — %	<i>Magnesita M</i> — %	<i>Mineralizador</i>	<i>Altura del pico de 2,77 Å</i>	<i>Proporción relativa de forsterita</i>
100	—	—	52	0,96
75	25	—	53	0,98
74,2	24,8	1 % $B_2O_3$	54	1
73,5	24,5	2 % $B_2O_3$	53	0,98
72,0	24,0	4 % $B_2O_3$	50	0,92
70,5	23,5	6 % $B_2O_3$	48	0,89
74,2	24,8	1 % $P_2O_5$	52	0,96
73,5	24,5	2 % $P_2O_5$	52	0,96
72,0	24,0	4 % $P_2O_5$	49	0,90
70,5	23,5	6 % $P_2O_5$	47	0,87



En primer lugar se observa que la acción del mineralizador a ambas temperaturas es pequeña, siendo algo más eficaz el  $B_2O_3$ . Entre las proporciones ensayadas de este mineralizador en la cocción a  $1.400^\circ C$  son las del 1 y del 2 % las que parecen ser más eficaces. Cuando se añade el 1 % de  $B_2O_3$  el rendimiento en forsterita aumenta en un 7 %; cuando se adiciona el 2 %, el rendimiento en forsterita aumenta en un 9 %.

En la cocción a  $1.500^\circ C$ , la acción de los mineralizadores es aún menor. El más eficaz es también en este caso el  $B_2O_3$ , cuando se añade en la proporción del 1 %, pero con él se consigue tan sólo un aumento en forsterita del 2 %.

El  $P_2O_5$  es aún menos efectivo. Además las pastillas, obtenidas con las composiciones que lo contienen, aparecen, después de cocidas, con peor aspecto que las anteriores. Las pastillas, en este último caso, son de color muy oscuro y, cuando se emplean las mayores proporciones ensayadas de este mineralizador, aparecen pegadas entre sí y muy porosas.

Ambos mineralizadores, por otra parte, favorecen según puede deducirse de la observación de las figuras 1 y 2, la formación de las espinelas, en especial de la magnesioferrita, particularmente en la cocción a  $1.500^\circ C$ .

Estos resultados confirman los obtenidos con anterioridad respecto a la pequeña influencia que los diversos aditivos tienen sobre esta muestra.

Este hecho puede tratar de explicarse teniendo en cuenta la constitución mineralógica de la serpentina de Moeche. Por una parte, como ya se dijo, esta muestra contiene magnesita. Esto hace que las reacciones que tienen lugar en la cocción de la muestra natural estén desplazadas hacia la formación de ortosilicato de magnesio. Por otra parte, se ha visto que entre los silicatos complejos que entran a formar parte de esta muestra están, además de la serpentina, el talco y la pirofilita. Pero estos últimos silicatos poseen estructura 2:1. Parece lógico que sea más difícil influir sobre la reactividad de una red de aquel tipo que sobre una red del tipo 1:1.

La presencia de espinelas en los productos de cocción que se estudian es un hecho que debe esperarse teniendo en cuenta la posibilidad, repetidamente comprobada, de la formación de espinelas de magnesio a elevadas temperaturas.

En nuestro caso, como existen cantidades apreciables de óxidos de hierro libres, es natural que el óxido de magnesio añadido se combine antes con el citado compuesto que con el  $SiO_2$ , que queda posteriormente libre en la destrucción de las redes de los minerales complejos, formándose preferentemente magnesioferrita. El óxido de magnesio también entra a formar parte de la espinela de aluminio, pero es natural que la proporción de esta última aumente

menos que la de magnesioferrita puesto que el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es otro de los óxidos que debe liberarse previamente en la destrucción de las primitivas redes.

#### IV. Estudio por microscopía electrónica

Algunos de los resultados obtenidos por este método pueden verse en las figuras que aparecen a continuación.

La figura 3 muestra dos microfotografías obtenidas en el producto de la muestra sin aditivos a  $1.400^\circ\text{C}$ . La que aparece en la figura 3A se ha obtenido en la superficie de la pastilla; la que muestra la figura 3B, en una superficie de fractura de la misma. En ambas puede verse la existencia de un conglomerado de cristales, entre los que predominan los de hábito exagonal, que deben corresponder a cristales prismáticos de forsterita. Muchos de ellos presentan su maclado característico, como el que señala la flecha de la figura 1A. Junto a estos grandes cristales se observan las huellas de pequeños cristales poligonales de espinelas.

Las microfotografías de la figura 4 han sido obtenidas en superficies de fractura de pastillas calcinadas a  $1.400^\circ\text{C}$ . Estas se obtuvieron a partir de composiciones formadas por el 75 % de serpentina y 25 % de magnesita. La serpentina empleada en la composición correspondiente a la segunda de estas microfotografías ha sido previamente calcinada a  $1.300^\circ\text{C}$ . En ambas se perfilan las huellas de grandes cristales forsteríticos, mejor formados (observables incluso en relieve) en la de la figura 4B. En las dos microfotografías pueden verse pequeños cristales de espinelas y además pequeñas formas redondeadas, de diámetro variable; en la figura 4B se observan algunas que alcanzan diámetros máximos a 0,17 micras. Estas formas redondeadas pueden verse con alguna frecuencia en los productos que aquí se estudian; de su posible identidad se tratará más adelante.

La observación al microscopio electrónico de los productos de la calcinación a  $1.500^\circ\text{C}$  pone de manifiesto la gran perfección de sus formas cristalinas. Las microfotografías de la figura 5 se han obtenido en el producto de calcinación de la serpentina de Moeche, sin aditivos, a  $1.500^\circ\text{C}$ . La de la figura 5A ha sido obtenida en una superficie natural de la pastilla, la de la figura 5B en una superficie de fractura de la misma. En ambas se adivina la existencia de los grandes cristales de forsterita y los pequeños de espinelas. La flecha de la figura 5B señala uno rómbico, perteneciente seguramente a uno de los últimos compuestos indicados y cuyas dimensiones aproximadas son  $2,1 \times 1,2$  micras. Sobre este conjunto aparecen con profusión esférulas bien

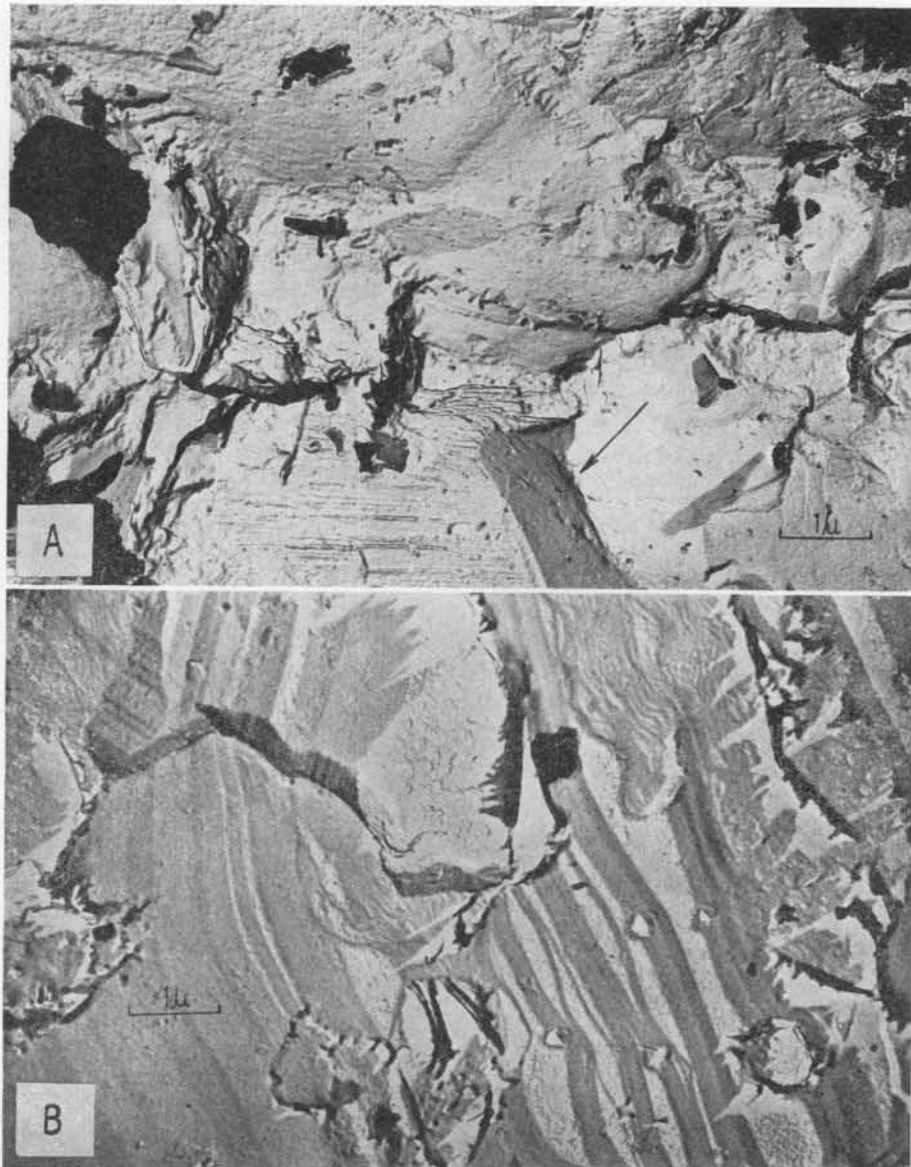


FIG. 3.—Réplicas indirectas de la serpentina de Moeche, calcinada a 1.400° C observadas al microscopio electrónico.

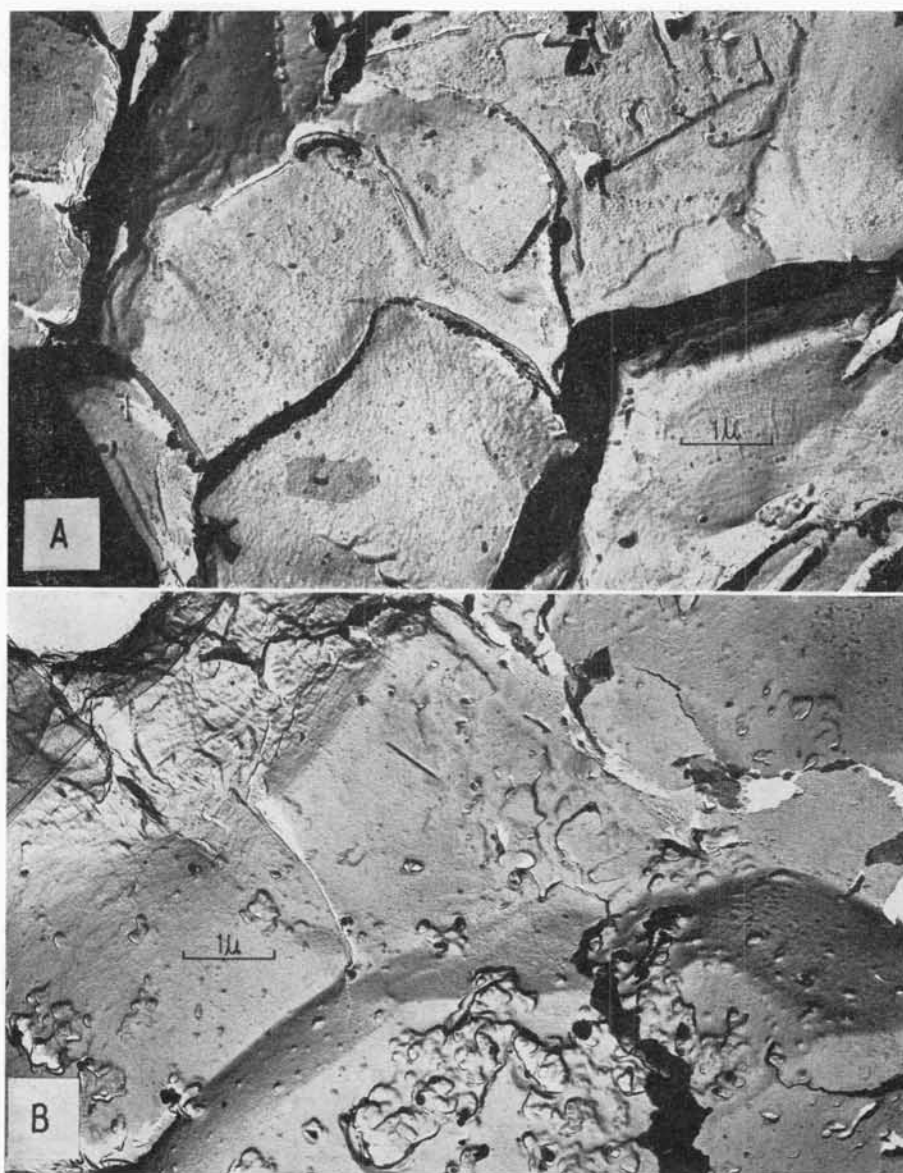


FIG. 4.—Réplicas indirectas de los productos de calcinación a 1.400° C, de las mezclas formadas por: A, 75 % de serpentina natural y 25 % de magnesita; y B, 75 % de serpentina precalcínada a 1.300° C y 25 % de magnesita.

desarrolladas. El tamaño de estas últimas es muy variable, siendo el máximo observado en estas microfotografías de 0,5 micras. Sobre todas estas formas más o menos cristalinas parece existir una capa vítrea que puede proceder de la masa fundida a 1.500° C, que no llegó a cristalizar en el enfriamiento. Es interesante observar dentro de esta masa vítrea, formas pequeñísimas relativamente regulares y mutuamente orientadas, como las que señalan las flechas de la figura 5A y que pueden corresponder a estadios previos a la cristalización o a fases tempranas de la misma, que en muchos casos, como se sabe, sólo son detectables por microscopía electrónica.

La figura 6A presenta una microfotografía obtenida en el producto de calcinación a 1.500° C de la mezcla formada por 75 % de serpentina y 25 % de magnesita. La microfotografía de la figura 6B se ha obtenido en el producto de calcinación a esta misma temperatura de la mezcla formada por 74,2 % de serpentina, 24,8 % de magnesita y 1 % de  $B_2O_3$ . La réplica que reproduce la figura 6A no se ha limpiado convenientemente y ha arrastrado con ella material que queda en la fotografía en torno a los cristales exagonales de forsterita. Sobre uno de ellos puede verse un grupo de cristales de espinelas bien desarrollados. Comparando estas microfotografías con las de la figura 5 se observa una disminución de fase vítrea en los productos de calcinación de estas últimas composiciones respecto al producto de calcinación de la muestra sin aditivos, a esta misma temperatura.

La perfección de los cristales de forsterita en el producto de calcinación de la composición mineralizada con un 1 % de  $B_2O_3$  es notable, como puede verse en la figura 6B. Los cristales perfectos, que en esta microfotografía se observan incluso en relieve, presentan además una clara ordenación mutua. Su tamaño es bastante homogéneo, siendo muy frecuente, en este y otros campos estudiados, los que poseen un diámetro mayor aproximado de 5,3 micras. Tanto sobre estos cristales como sobre los de la microfotografía anterior, aparecen esférulas como las observadas en el producto de calcinación de la muestra sin aditivos, pero de tamaño medio mucho menor. Estas esférulas son visibles prácticamente en los productos de todos los ensayos, pero de un modo especial en los de las calcinaciones a 1.500° C.

Teniendo en cuenta la paridad de nuestros resultados, con los obtenidos por microscopía ordinaria por otros autores (4) se considera la posibilidad de que esas esférulas pertenezcan al compuesto llamado magnesiowustita ( $MgO \cdot FeO$ ). La pérdida de oxígeno puede tener lugar por la descomposición parcial a las altas temperaturas del ensayo, del  $Fe_2O_3$  de la magnesioferrita formada en estas reacciones. Por su parte Richards y White (5) comprueban que puede tener lugar esta descomposición y que, cuando ocurre, es tanto

menor cuanto mayor es la concentración de óxido magnésico. Wodhose y White encuentran además que la temperatura a la cual la magnesioferrita aparece como fase separada es la de  $1.450^{\circ}\text{C}$ ; posteriores investigaciones parecen indicar que existe ya a temperaturas más bajas.

En nuestro caso, las esférulas a que antes se hacía referencia, aparecen en los productos de cocción a  $1.400^{\circ}\text{C}$  pero se hacen particularmente abundantes en la calcinación a  $1.500^{\circ}\text{C}$ . Por otra parte, cuando a la muestra natural se le añade magnesita, el número y tamaño de esas esférulas disminuye visiblemente, de acuerdo con lo observado por Richards y White.

En todo caso, no hay que olvidar que la muestra natural posee magnetita y que la magnesio-wustita, al menos en parte, se ha podido formar a expensas del  $\text{FeO}$  existente ya en esa espinela.

La difracción de rayos X no puede ser usada en la identificación de la magnesio-wustita por no existir datos de referencia de dicho compuesto. Por otra parte, la valoración química del ion ferroso puede servir de orientación en la identificación del mismo. Por ello se ha efectuado en las composiciones que poseen mayor interés. Los resultados de la misma aparecen en la tabla IV.

TABLA IV  
DETERMINACION CUANTITATIVA DEL  $\text{Fe}^{2+}$  EXPRESADO  
COMO OXIDO FERROSO

MUESTRA	$\text{FeO}$ %
Serpentina calcinada a $1.400^{\circ}\text{C}$ ... ..	3,03
73,5 % serpentina, 24,5 % magnesita, 2 % $\text{B}_2\text{O}_3$ ... .. Calcinación a $1.400^{\circ}\text{C}$ .	0,35
73,5 % serpentina, 24,5 % magnesita, 2 % $\text{P}_2\text{O}_5$ ... .. Calcinación a $1.400^{\circ}\text{C}$ .	0,33
Serpentina calcinada a $1.500^{\circ}\text{C}$ ... ..	3,22
74,2 % serpentina, 24,8 % magnesita, 1 % $\text{B}_2\text{O}_3$ ... .. Calcinación a $1.500^{\circ}\text{C}$ .	0,43
73,5 % serpentina, 24,5 % magnesita, 2 % $\text{B}_2\text{O}_3$ ... .. Calcinación a $1.500^{\circ}\text{C}$ .	0,35

Según estos resultados, la concentración máxima de ion ferroso corresponde al producto de calcinación de la muestra sin aditivos a  $1.500^{\circ}\text{C}$ , lo que

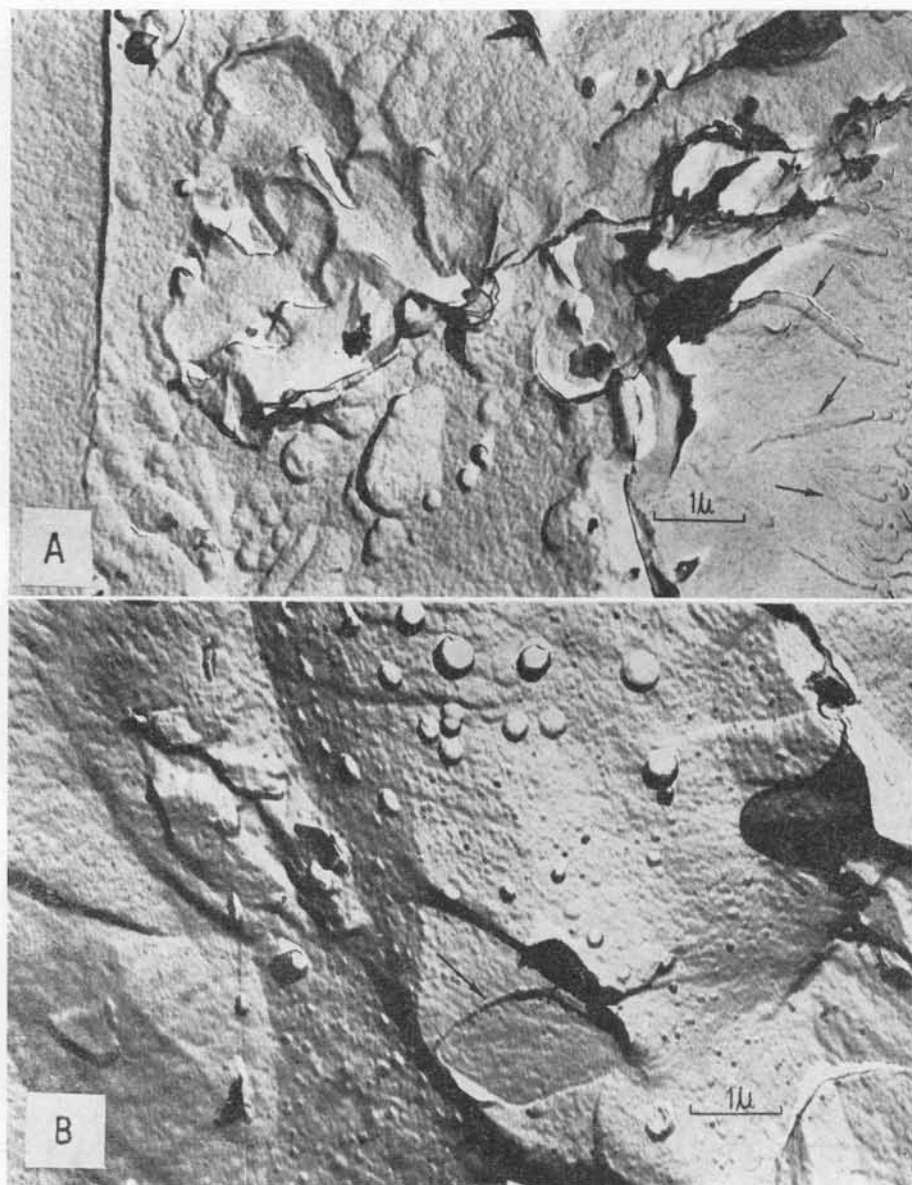


FIG. 5.—Réplicas indirectas de la serpentina de Moeche, calcinada a 1500° C, observadas al microscopio electrónico.

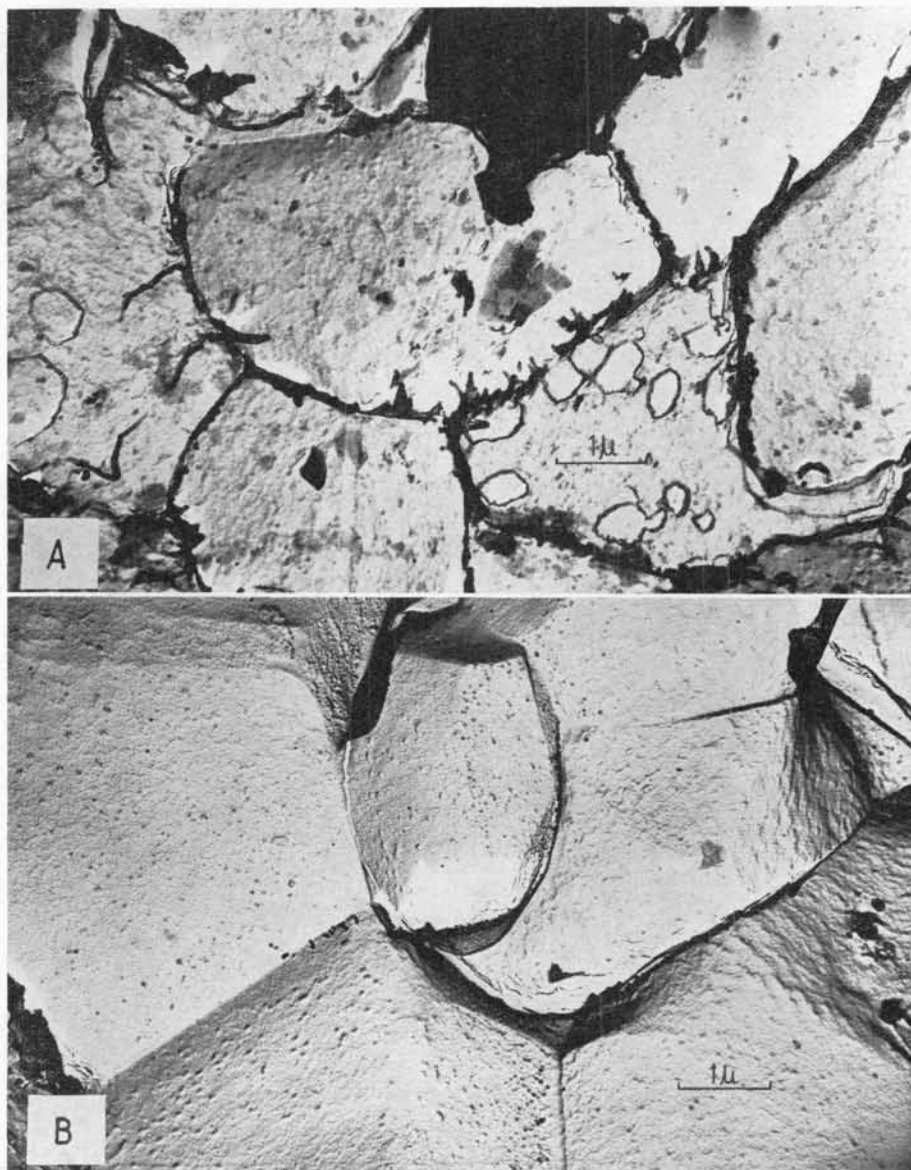


FIG. 6.—Réplicas indirectas de los productos de calcinación a 1.500° C, de las mezclas formadas por: A, 75 % de serpentina y 25 % de magnesita; y B, 74,2 % de serpentina, 24 % de magnesita y 1 % de  $B_2O_3$ .



está en perfecto acuerdo con las observaciones realizadas por microscopía electrónica en lo que se refiere a la presencia de posible magnesiowustita. Tanto en los productos de calcinación a 1.400° como a 1.500° C, disminuye notablemente cuando a la serpentina se le adiciona magnesita. Este resultado también coincide con las observaciones realizadas por microscopía electrónica. El conjunto de estos resultados apoya la suposición hecha anteriormente respecto a la existencia, en estos productos, del compuesto magnesiowustita.

Por otra parte, la presencia de esta espinela, en principio, no disminuirá la utilidad del producto como refractario, puesto que debe hallarse en muy pequeña proporción y su punto de fusión es bastante alto. Según Phillips, Somiya y Muan (7), no funde por debajo de 1.730° C.

Para terminar esta serie de ensayos, se han estudiado las composiciones que han demostrado ser más interesantes, en el microscopio de calefacción, hasta la temperatura de 1.720° C, que es la que puede alcanzarse en las condiciones actuales del aparato empleado. A esta temperatura solamente han fundido los productos de calcinación de la serpentina sin aditivos a 1.400° y a 1.500° C. El primero de ellos ha fundido a 1.630° y el segundo a 1.720° C. Todas las demás muestras ensayadas continúan sufriendo la contracción que se inicia entre 1.300° y 1.400° C, sin que llegue a observarse en ninguna de ellas señales de reblandecimiento.

## CONCLUSIONES

1.<sup>a</sup> Al aumentar la temperatura de calcinación de la serpentina de Moeche de 1.400° a 1.500° C, la proporción de forsterita aumenta en un 20 %, aproximadamente.

2.<sup>a</sup> La adición de magnesita parcialmente calcinada favorece la formación de forsterita, pero sólo ligeramente. Parece ser que la magnesita añadida se gasta fundamentalmente en la formación de espinelas.

3.<sup>a</sup> Por microscopía electrónica se observa la presencia de un nuevo compuesto que probablemente es magnesiowustita; la máxima proporción del mismo aparece en el producto de cocción de la muestra sin aditivos a 1.500° C.

4.<sup>a</sup> La composición formada por 74,2 % de serpentina, 24,8 % de magnesita y 1 % de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinada a 1.500° C, es la que ha demostrado sufrir una transformación más profunda en forsterita.

Los autores se complacen en expresar su agradecimiento al Dr. García Vicente por la obtención de los diagramas de rayos X y al Servicio de Microscopía Electrónica de la División de Ciencias por la ayuda prestada en la obtención de las microfotografías.

#### BIBLIOGRAFIA

1. ALEIXANDRE, V. y GONZÁLEZ PEÑA, J. M.<sup>a</sup>, "Obtención de forsterita a partir de varias serpentinas españolas. I. Composición de las materias primas", *Bol. Soc. Esp. Cerám.*, 1 (7), 431-448 (1962).
2. ALEIXANDRE, V. y GONZÁLEZ PEÑA, J. M.<sup>a</sup>, "Obtención de forsterita a partir de varias serpentinas españolas. II. Efecto de la adición de óxido magnésico y de diversos mineralizadores", *Bol. Soc. Esp. Cerám.*, 2 (6), 425-444 (1963).
3. ALEIXANDRE, V. y GONZÁLEZ PEÑA, J. M.<sup>a</sup>, "Obtención de forsterita a partir de varias serpentinas españolas. III. Acción de diversos mineralizadores sobre la serpentina del Barranco de San Juan (Granada)", *Bol. Soc. Esp. Cerám.*, 6 (1) (1967).
4. EL-SHAHAT, R. M. y WHITE, J., "The system  $MgAl_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ - $Ca_2SiO_4$  y  $MgFe_2O_4$ - $MgCr_2O_4$ - $Ca_2SiO_4$ ", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 63, 313-330 (1964).
5. RICHARDS, R. G. y WHITE, J., "Phase Relationships of Iron-oxide containing Spinel. Part. II", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 53, 422-460 (1954).
6. PHILLIPS, B., SOMIYA, S. y MUAN, A., "Melting Relations of Magnesium Oxide-Iron Oxide Mixtures in Air", *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, 44, 167-169 (1961).

